

METHOD OF KNEADING POLYDIORGANOSILOXANE GUM AND ETHYLENE VINYLACETAL COPOLYMER

Publication number: JP55103913 (*corresponding to JP56-1201B*)

Publication date: 1980-08-08

Inventor: DONARUDO MAIKURU BAATOSU

Applicant: DOW CORNING

Classification:






- international: C08L23/08; C08L83/04; H01B3/44; H01B3/46;
C08L23/00; C08L83/00; H01B3/44; H01B3/46; (IPC1-
7): B29B1/04

- european: C08L23/08; C08L83/04; H01B3/44G; H01B3/46

Application number: JP19800005890 19800123

Priority number(s): US19790007870 19790131

Also published as:

	US4252915 (A1)
	GB2041957 (A)
	FR2447950 (A1)
	DE2949000 (A1)
	BE881431 (A)

Report a data error here

Abstract not available for JP55103913

Abstract of corresponding document: **US4252915**

A processable, stable, homogeneous blend is obtained by mechanically mixing a polydiorganosiloxane gum containing 0.2 to less than 1.5 mol percent silicon atoms having vinyl or allyl groups with an ethylene vinylacetate copolymer containing 8 to 35 weight percent copolymerized vinylacetate. The polymers are mixed at a shear rate greater than 10 sec⁻¹, at a temperature between 170 DEG C. and 235 DEG C. and for a period of time sufficient to obtain at least 10 weight percent of the total blend of material which is insoluble in refluxing xylene.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫特許公報(B2) 昭56-1201

⑬Int.Cl.³B 29 B 1/04
B 29 H 1/10

識別記号

庁内整理番号

7112-4F
7179-4F

⑭⑮公告 昭和56年(1981)1月12日

発明の数 1

(全7頁)

1

2

⑯ポリ ジオルガノシロキサンガムとエチレン酢酸
ビニルコポリマーとの混練方法

⑰特 願 昭55-5890

⑱出 願 昭55(1980)1月23日

公 開 昭55-103913

⑲昭55(1980)8月8日

優先権主張 ⑳1979年1月31日㉑米国(US)

㉒7870

㉓発 明 者 ドナルド・マイクル・バートス
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド・アダムス・ドライブ308㉔出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレーシ
ョンアメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド(番地なし)

㉕代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

㉖特許請求の範囲

1 10乃至175重量部のポリ ジオルガノシロ
キサンガムと100重量部のエチレン酢酸ビニル
コポリマーとを、170℃乃至235℃の温度に
於て、10秒⁻¹より大きい剪断速度に於て、か
つ還流キシレン中で不溶である物質が混練物合計
の少くとも10重量%となるのに十分な時間の間、
機械的に混合し、その後、加工可能な安定均質混
練物を回収することから成る、ポリ ジオルガノシ
ロキサンガムとエチレン酢酸ビニルコポリマーを
混練する方法であつて、エチレン酢酸ビニルコポ
リマーは8乃至35重量%の共重合した酢酸ビニ
ルを含有し、そしてポリ ジオルガノシロキサンガ
ムが0.020インチより大きいウイリアムス可塑
度をもつトルエン可溶ゴムであり、珪素原子1個
あたりの有機基の比が約2であつてその際それら
有機基がメチル基、フェニル基、ビニル基、及び
アリル基から選ばれ、0.2モル%から1.5モル%
以下までの珪素原子はビニル基またはアリル基を

もち、かつ有機基の50%より多くないものがフ
エニル基である、上記混練方法。

発明の詳細な説明

本発明はエチレン酢酸ビニルコポリマーとポリ
5 ジオルガノシロキサンガムとを混練する方法並び
に生成される熱可塑混練物に関するものである。

ポリ ジオルガノシロキサンとポリエチレンとを
混練して性質の新しい組合せを達成することによ
つて多くの有用な材料が得られている。ポリマー
は一般的には相溶性がないので、安定で有用な混
練物を得ることがしばしば困難である。従つて、
ブロック共重合あるいはグラフト共重合のような
技法がポリマー類を一つの有用状態と一緒に保持
するのに必要である。

サツフオードは米国特許第2888419号に
於て、そしてブレコビオらは米国特許第
2888424号に於て、ポリエチレン、充填剤、
及びガム質弾性固体の高粘性塊であるオルガノポ
リシロキサンは、135℃までの温度で均密に混
練でき安定で改善された老化特性をもつ押出性が
より良好な組成物を提供することを示している。
彼らは、充填剤がこれら二つのポリマーに対する
混練助剤として働き、結果として、充填剤なしで
は得ることが困難である均質生成物を生ずること
を示している。ポストビツチらは米国特許第
2930083号に於て、ゲル化または交差結合
したポリエチレンの改善された加工性は、ゲル化
したポリエチレンと高粘性塊であるオルガノポリ
シロキサンとを混合してミルまたはバンバリー混
合機で104Fに於て4分間、ガム質弾性固体ま
で混合することによつて得ることができることを
示している。

サツフオードは米国特許第3227777号に
於て、エチレン-プロピレンコポリマーをアルケ
ニルポリシロキサン及びビス(アラールキル)パー
オキシサイドと一緒に加硫することを示している。
サツフオードはエチレンとプロピレンのコポリマ

3

ーをアルケニルポリシロキサン及びパーオキサイドと混練し、その後、生成混合物を100℃乃至175℃で加硫している。良好な熱抵抗性、電気的性質はエチレン-プロピレンコポリマーの硬化状態に基因する。

スキーンズらは米国特許第3798185号に於て、昇温された熔融温度に於て相溶性がありかつ少くとも $0.5 \times 10^{-10} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \text{ 秒 cmHg}$ で一定の酸素透過性をもつある種の熱可塑性プラスチックの中にポリジオルガノシロキサンを混入させることを示している。この均一熔融物を混練物として押出し、改良されたガス透過性をもつ膜が生成する。スキーンズらはさらに、有用な熱可塑性プラスチックはエチレン酢酸ビニルコポリマーを含むがしかしポリ-4-メチルペンテン-1のようなポリ-アルファ-オレフィンが好ましいことを示している。スキーンズらはまた、使用されるポリジオルガノシロキサン液は全く粘度の高いものであつてもいが周辺温度に於て低粘度をもつシロキサンが好ましいことを示している。

英国特許第1294986号では、25℃で100センチストークスより大きくない粘度をもつシリコン液体をエチレンまたはエチレン酢酸ビニルのようなエチレンコポリマーの中に混合して混合物のイオン化抵抗を改善することを示している。このようなポリマー-シリコンガスを添加することは混合特性に対して悪影響があることが示されている。

フアレンダーらは米国特許第3865897号に於て、この悪い混合特性を克服し改良混合物を与える、ある種のポリオレフィンと高粘度シリコンガムとの混合方法を示している。彼らは、ポリエチレンまたは10重量%までの酢酸ビニルを含むエチレン酢酸ビニルとビニル基またはアリル基をもつ1.5乃至17モル%のシロキサン単位を含むポリジオルガノシロキサンガムとを剪断と温度のある条件の下で機械的に混合するときに、一つのグラフトコポリマーが形成され、これが改良された混練物を提供することを示している。フアレンダーらはさらに、前述の限度外のビニル基及びアリル基を含なポリジオルガノシロキサンガムを用いると、劣つた生成物、たとえば加工処理後でも分離する傾向のある貧弱な混練物が生ずることも示している。フアレンダーらが示す混練物は

4

多くの利点と有用な性質を保有しているが、ポリジオルガノシロキサンガム中に高ビニル含有が必要とされるために、これら混練物の商業的利用はあまりすすんでいない。シロキサンのアルキルビニルシロキサン単位はジアルキルシロキサンより入手がより困難でありかつより高価である。このことはフアレンダーらの混練物の商業的使用を比較的少ない領域へ制限している。

ビニルまたはアリルの含量の少ないポリジオルガノシロキサンガムとエチレン酢酸ビニルコポリマーとの改良混合物を得る方法を提供することが本発明の目的の一つである。本発明のもう一つの目的はビニルまたはアリルの含量の少ないポリジオルガノシロキサンガムとエチレン酢酸ビニルコポリマーとを機械的に混合してグラフトコポリマーを含む改良混練物を得る方法を提供することである。これらの目的及びその他の目的は本発明の詳細記述から明らかになるであろう。

本発明はポリジオルガノシロキサンガムとエチレン酢酸ビニルコポリマーとを混練する方法に関するものであり、その方法は10乃至175重量部のポリジオルガノシロキサンと100重量部のエチレン酢酸ビニルコポリマーとを170℃乃至235℃の温度に於て10秒⁻¹より大きい剪断速度でかつキシレン還流中で不溶である物質が混練物全体の少くとも10重量%となるのに十分な時間の間、機械的に混合し、そしてその後、加工処理ができ安定である均質混練物を回収することから成り；このエチレン酢酸ビニルコポリマーは8乃至35重量%の共重合された酢酸ビニルを含み、ポリジオルガノシロキサンガムは0.020インチより大きいウィリアムス可塑性をもつトルエン可溶のガムであり、珪素原子1個あたりの有機基の比が約2.0であつてその際有機基はメチル基、フェニル基、ビニル基及びアリル基から選ばれ、0.2モル%から1.5モル%以下までの珪素原子がビニル基またはアリル基をもちかつ有機基の50%より多くないものがフェニル基である。

本発明はまたこの方法から得られる組成物に関するものであり、これらの組成物は熱可塑性プラスチックを加工するのに慣用的に用いられる方法によつて加工処理が可能であり、電線及びケーブルの絶縁に対して有用ならしめる電気的性質をもち、そして、他の熱可塑性プラスチックと相

5

溶性があり従つてその熱可塑性プラスチックの性質を變成するための添加剤として使用することができる。

本発明での使用に適するエチレン酢酸ビニルコポリマーは周辺温度に於て固体でありかつ熱可塑性であつて従つて成型物、押出物、引抜物、などのような材料加工に於て有用である。適切なエチレン酢酸ビニルコポリマーはコポリマーの全重量を基準として約8乃至35重量%の共重合された酢酸ビニル単位を含む。上記限度外の酢酸ビニル単位を含むエチレン酢酸ビニルコポリマーはビニルまたはアリルの含有量が少ないポリジオルガノシロキサンと劣悪な混練物を提供する。このような混練物は抗張力がより低く粘着性で組織がチーズ質であつて加工を困難とする。一般的に、操作を容易にするために、15乃至30重量%の酢酸ビニル単位を含むエチレン酢酸ビニルコポリマーが好ましい。

本発明に適するポリジオルガノシロキサンガムはウイリアムス可塑性が0.020インチより大きいトルエン可溶ゴムである。これらのガムは本質的にはジオルガノシロキサン単位から成り、従つて珪素原子1個あたりの有機基の比が約2.0である。他のシロキサン単位が少量で存在してもよく、例えば端末封鎖用に使用するトリオルガノシロキサン単位；ポリジオルガノシロキサンガム中に時々見出されるがしかしそのガムが不溶とならないよう十分に少ない量で存在する、少量のモノオルガノシロキサン単位及び SiO_2 単位；である。これらのガムの有機基はメチル基、フェニル基、ビニル基、及びアリル基から選ばれ、これらはジメチルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、メチルアリルシロキサン単位、及びフェニルビニルシロキサン単位、のようなジオルガノシロキサン単位として存在する。存在する他のシロキサン単位はジオルガノシロキサン単位と同じ有機単位を含む。ポリジオルガノシロキサン分子はトリオルガノシロキサン単位またはヒドロキシル基で以て端末封鎖されることが好ましいが、しかし、これら高分子量分子上の端末基の数は全ガム組成物について顕著な量を示すものでないので、他の端末封鎖基もそれらの効果が顕著でないという理由で、本発明の領域から外れるこ

6

となく存在し得る。

本発明によつて適当なポリジオルガノシロキサンガムはビニルまたはアリルの含量が低く、珪素原子の0.2モル%から1.5モル%以下までがビニル基またはアリル基好ましくはビニル基を有する。上述限度以下のビニルまたはアリルの含有をもつゴムからつくつた混練物は劣悪で、貧弱な強度を保有し、粘着性で加工困難である傾向がある。混練物は上述の限度以上の含有量のビニルまたはアリルをもつガムからつくつてよいが、このような混練物は高ビニル含量ガムまたは高アリル含量ガムの入手性が制約されているので経済的でない。経済的には珪素原子の0.2乃至1.0モル%がビニル基またはアリル基をもつポリジオルガノシロキサンガムを用いることが好ましい。

本発明の方法に於ては、10乃至170重量部のポリジオルガノシロキサンガムを100重量部のエチレン酢酸ビニルコポリマーと混合する。本発明の方法によつてつくる混練物を他の熱可塑性プラスチックへの添加剤として使用すべきときには、100乃至160重量部のポリジオルガノシロキサンガムを100重量部のエチレン酢酸ビニルコポリマーと混合することが好ましい。

上記で定義したポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムとの安定混練物はある特定条件下でそれらを機械的に混合することによつてつくることができる。安定混練物とは、混練物が均質であり、周辺温度に於てそれぞれの層へ分離することがなく、そして一方の物質が他方を物質からしみ出ることがなく、そして混練物がしみ出しあるいは分離を伴うことなく合理的温度範囲にわたつて使用できる、という意味である。

これらの安定混練物をつくることのできる条件は機械的混合が10秒⁻¹より大きい剪断速度をもつような条件である。この剪断速度はポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムの混合中におこる剪断作用が存在するということ以外は、臨界的でない。

混合を実施する温度は臨界的であり、本発明の安定混練物を生成するのに適した温度領域は170℃乃至235℃である。定義したポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムとの臨界的領域以下の温度に於ける機械的混合は安定混練物を与えずグラフト化は明らかにおこらない。臨

7

界領域より上の温度に於ける機械的混合は、変色と物理的性質の激しい悪化とによつて観察されるポリオレフィンの著しい劣化をひきおこす。

ポリ ジオルガノシロキサンガムとエチレン酢酸ビニルコポリマーの機械的混合が剪断下でかつ適 5 当な温度に於て続けられるときには、混合中の粘度はもとの粘度をこえて上昇し最大粘度を通過する。この最大粘度は混合をとめる好ましい点であるが、しかし、還流キシレン中で不溶である物質が全混練物の少くとも10重量%となるのに少く 10 とも十分な時間の間混練を続けた混練物は、適切で安定な有用混練物である。この最大粘度上昇を得るのに必要な時間あるいは還流キシレン中で不溶である物質が全混練物の少くとも10重量%であるのに必要な時間は、混合装置の各々の種類、 15 混合器の各々の寸法、各々の混合器の幾何的構造、及び特定領域内の温度、とともに変動する。多くの種類の混合装置についてその時間は約2乃至15分で変動する。装置とエチレン酢酸ビニルコポリマーとポリ ジオルガノシロキサンガムの特定 20 組合せについて、少くとも一回の実験がなされるべきで、その中で混合中の粘度変化は最適混合時間を決めるために観察される。

任意の適当な粘度測定及び測定方法を使用することができる。粘度測定方法のあるものは一つの 25 混合器については他の混合器よりもより適切であるので、最良の粘度測定技法が特定の装置設計に対して用いられるべきである。その唯一の要請事項は、粘度が混合条件で測定されること、すなわち、剪断下でかつ温度下に於て測定されることで 30 ある。

また、最適の混合時間は、各種の時間の間混合された物質について、還流キシレン中で不溶である混練物質全体の重量%を測定することによつて 35 測定されてよい。最適なのは不溶性物質が最大%となる時間である。

本発明に対して適当な混合器の具体的な型はそれらが剪断作用を提供するかぎり臨界的ではない。従つて、ミル、パンバリーミキサー、ブラベンダー 40 プラスチコーダー®、混練押出器、などを使用できる。

この方法の混練物は安定で均質な混練物であつて、乾燥状で非粘着性のペレットへ容易に成形され、このペレットは慣用的加工技術によつて容易

8

に処理できる。これらの混合物は電線及びケーブル用の適当な絶縁物であるよう良好な電気的性質をもっている。これらの混合物はガス透過性が要求される医療用途のような応用に使用できる。ガス透過性は組成の変動によつて変り得る。本発明の混練物は混練されていないポリ ジオルガノシロキサンより他の熱可塑性プラスチックと相溶性があり、その電気的性質、可撓性、ガス透過性、あるいはその他の性質を變成するために他の熱可 10 塑性プラスチックへ添加することができる。

本発明の混練物は有機パーオキサイド、紫外線照射、ガンマ線照射あるいは硫黄によるような慣用的手段によつて交差結合できる。

本発明の混練物は機械的混合中に形成されるグラフトコポリマーであると信じられる不溶性物質を含有する。これらのグラフトコポリマーは本混練物の改善された安定性と均質性を提供すると考えられる。より特定のには、エチレン酢酸ビニル 15 コポリマー中の酢酸ビニル単位の上述の水準の存在がビニルまたはアリルの含量の低いポリ ジオルガノシロキサンガムとグラフトコポリマーを形成するのを助けるものと思われる。この理論は本発明を当業熟練者が理解するのを助けるために提示されているものであるが、本発明を制約するものと考えるべきではない。同様に、以下の実施例は 20 説明の目的のみで提示されているもので、本発明を制約するものと考えべきではない。

実施例 1

本実施例は各種の量の共重合酢酸ビニルを含むいくつかのエチレン酢酸ビニルコポリマーからつくつた混練物を比較するものである。

混練物は、珪素原子1個あたり0.68モル%のビニル基をもち、約0.06インチのウィリアムス可塑性をもち、かつ、99.32モル%のジメチルシロキサン単位、0.57モル%のメチルビニルシロキサン単位及び0.11モル%のジメチルビニルシロキサン単位を含むトルエン可溶ポリ ジオルガノシロキサンガムの26.4gを、エチレン酢酸ビニルコポリマーの17.6gと混合することによつてつくつた。使用したエチレン酢酸ビニルコポリマーは(1)4重量%の共重合酢酸ビニルを含みダウケミカル社から販売されているダウポリエチレン樹脂130、(2)9重量%の共重合酢酸ビニルを含みかつU S I ケミカルズから販売されているウル

トラセン®UE635、(3)18重量%の共重合酢酸ビニルを含みかつUSIケミカルズから販売されているウルトラセン®UE633、(4)28重量%の共重合酢酸ビニルを含みかつUSIケミカルズから販売されているウルトラセン®UE634、並びに、(5)45重量%の共重合酢酸ビニルを含みかつUSIケミカルズから販売されているEY-903、であつた。これらの混練物は190℃に於て、ブラベンダープラスチコーダー®中で63回転/分のローラーブレード型ヘッドを用いて混合することによつてつくつた。各混練物は混合トルクの最大値によつて示される。最大粘度増加が得られるまで混合される。

試験用シートを $\frac{1}{16}$ インチの厚さのシートに170℃で10分間プレス成型することによつて

※つくつた。混練物の性質をとれらの試験用シートについて測定し、第1表に示している。ウィリアムス可塑性を4.2gの試料について室温で3分間、ASTM-D-926-67の方法によつて測定した。終局の抗張力と伸びをASTM-D-638の方法に従つて測定した。ショアーA硬度はASTM2240の方法に従つて測定した。混練物はそれが乾燥状でありかつ非粘着性ペレットの形態で得ることができたときには、良好な加工性を保有していると判断される。粘着性で組織がチーズ状である混練物は貧弱な加工性をもつものと考えられた。還流キシレン中で不溶である物質の混練物全体の重量%であるゲル含有量は還流キシレン中で20時間混練物を抽出することによつ

第 1 表

エチレン酢酸ビニル	共重合した酢酸ビニル(重量%)	混合時間(分)	終局抗張力(Pa $\times 10^{-6}$)	終局伸び率(%)	硬 度	加工性	ゲル含量(%)
1*	4	9	0.17	10	10	不良	6.2
2	9	13	2.21	90	63	良	3.9
3	18	12	1.50	90	45	良	2.9
4	28	6	2.72	550	42	良	3.9
5*	45	8	0.83	90	16	不良	—

* 比較目的のために提示。

実施例 2

本実施例は各種の量のビニル基をもついくつかのポリジオルガノシロキサンガムからつくつた混練物を比較する。

これらの混練物はウレセン®UE634(酢酸ビニル28%)と約0.06インチのウィリアムス可塑性をもつトルエン可溶ポリジオルガノシロキサンガムとを用いて実施例1と同様に調製した。ゴム(1)は実施例1で用いたのと同じであつた。ゴム(2)は珪素原子1個あたり0.25モル%のビニル

基を含み、99.75モル%のジメチルシロキサン単位、0.14モル%のメチルビニルシロキサン単位、及び0.11モル%のジメチルビニルシロキサン単位から構成されていた。ゴム(3)は珪素原子1個あたり0.12モル%のビニル基を含み、99.88モル%のジメチルシロキサン単位及び0.12モル%のジメチルビニルシロキサン単位から構成されていた。プレスシートを調製し実施例1と同様に試験した。結果を第2表に示す。

11

12

第 2 表

ポリジオルガ ノシロキサン ガム	ビニル基 (モル%)	混合時間 (分)	終局抗張力 ($\text{Pa} \times 10^{-6}$)	終局伸び率 (%)	硬 度	加工性	ゲル含有量 (%)
1	0.68	6	2.72	550	42	良	39
2	0.25	12	1.97	475	45	良	17
3*	0.12	11	0.17	50	11	不良	0

* 比較目的のために提示

実施例 3

※UE633(酢酸ビニル18%)と24gのシリ

三つの混練物を調製し実施例2と同様に調製し コーンガムを用いた。結果は第3表に示す。

試験をしたが、ただし16gのウルトラセン® 815

第 3 表

ポリジオルガ ノシロキサン ガム	ビニル基 (モル%)	終局抗張力 ($\text{Pa} \times 10^{-6}$)	終局伸び率 (%)	加 工 性
1	0.68	4.74	430	良
2	0.25	1.57	160	良
3*	0.12	1.40	10	

* 比較目的のために提示。

実施例 4

三つの混練物を実施例3と同様に調製及び試験をしたが、ただし20gのポリジオルガノシロキサンと20gのエチレン酢酸ビニルコポリマーを混合した。混練物を加工性について検査し、第4表に結果を示す。

第 4 表

ポリジオルガ ノシロキサンガム	ビニル基 モル%	加工性
1	0.68	良
2	0.25	良
3*	0.12	不良

* 比較の目的で提示。

実施例 5

本実施例は最適時間以上で混合することによる適当な混練物の調製を解説するものである。

実施例1に記載したウルトラセン®UE634(酢酸ビニル28%)とポリジオルガノシロキサンガムを用いて混練物を調製した。混練物を実施例1と同様に調製したが、ただし、混練物はこの成分と条件との組合せに対して実施例1で示す最適の6分間の代りに1分間だけ混合した。得られた混練物は良好な加工性と13.6%のゲル含量をもっていた。

40 実施例 6

本実施例は混練押出器での混練物の連続的調製法を示している。

混練物は36ポンド/時の実施例1に記載のシロキサンゴム(1)と24ポンド/時のウルトラセ

13

ン®UE633をセンチネルE-70ツインスクリュー押出器へ供給することによつて調製した。この押出器の第一帯域は177乃至179℃に維持し、第二帯域は207℃に、第三帯域は204℃に、そしてダイ温度は207乃至210℃に維持した。混練物はペレットして得られ、これは冷

14

却すると乾燥状で非粘着性である。試験用シートを $\frac{1}{8}$ インチの厚さのシートに175℃で5分間プレス成型することによつてつくつた。混練物の性質を実施例1と同様に測定し、終局抗張力は 0.83×10^6 Pa、終局伸び率は160%、硬度は30、ゲル含量は20%であつた。